



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) RU⁽¹¹⁾ 2 170 609⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁷ B 01 D 59/30

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2000103672/06, 17.02.2000
(24) Дата начала действия патента: 17.02.2000
(46) Дата публикации: 20.07.2001
(56) Ссылки: GB 2015241 A, 05.09.1979. US 4849075 A, 18.07.1989. FR 2275247 A, 16.11.1976. АНДРЕЕВ Б.М. и др. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. - М.: Энергоатомиздат, 1982, с.107-113. КОЩЕЕВ Н.А., ДЕРГАЧЕВ В.А. Электромагнитное разделение и изотопный анализ. - М.: Энергоатомиздат, 1989, с.87.
(98) Адрес для переписки: 117333, Москва, ул. Д. Ульянова, 5, под.1, ком.308, ЗАО "ЭЛЛИНА-НТ"

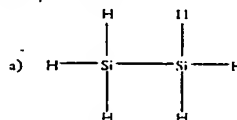
(71) Заявитель:
Закрытое акционерное общество
"ЭЛЛИНА-НТ"
(72) Изобретатель: Прохоров А.М.,
Петров Г.Н., Лященко Б.Г., Зуева Г.Я.
(73) Патентообладатель:
Закрытое акционерное общество
"ЭЛЛИНА-НТ"

(54) СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ НА ФРАКЦИИ, ОБОГАЩЕННЫЕ ТЯЖЕЛЫМ И ЛЕГКИМ ИЗОТОПАМИ

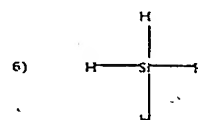
(57) Реферат:

Предлагаемое изобретение относится к технологии разделения изотопов при крупномасштабном производстве кремния полупроводниковой чистоты. Технический результат: снижение затрат сырья при организации замкнутого химического цикла в крупномасштабном производстве. Сущность изобретения: осуществляют химический обмен между простыми кремнийсодержащими соединениями - газофазным веществом SiH_4 и жидкофазным веществом Si_2H_6 . Используют известную технологию получения дисилана из моносилана. В процессе обмена вещество SiH_4 обогащается легким изотопом ^{28}Si , а вещество Si_2H_6 - тяжелым изотопом ^{30}Si . Дисилан образуется из моносилана после прохождения области

тихого электрического разряда и охлаждаемых ловушек. Оптимизацию процесса осуществляют регулированием давления и температуры реагентов в соответствии с Р-Т диаграммой фазового состояния дисилана. Отбор обогащенных фракций и восполнение расходуемого реагента производят без остановки производства. Процесс получения изотопических фракций "тяжелого дисилана" и "легкого моносилана" является замкнутым. 2 ил., 1 табл.



$T_{\text{кип}} = -15^\circ\text{C}$ (норм. давл.)



$T_{\text{кип}} = -112^\circ\text{C}$ (норм. давл.)

Фиг.1

RU 2 170 609 C1

RU 2 170 609 C1

Предлагаемое изобретение относится к технологии разделения изотопов, а конкретно - к физико-химическим методам обогащения в крупных масштабах кремния полупроводниковой чистоты тяжелым и легким стабильными изотопами в составе замкнутого цикла производства кремния. Кремний, обогащенный тяжелым изотопом ^{30}Si , используется в производстве нейтронно-легированного кремния (Прохоров А. М., Петров Г. Н., Лященко Б. Г., Гарусов Ю. В., Шевченко В. Г. "Способ получения ядерно-легированного кремния n-типа (варианты)", заявка на изобретение N 98105733/06(005471) от 19.03.1998), а обогащенный легким изотопом ^{28}Si используется в производстве быстродействующих интегральных схем как материал, обладающий высокой теплопроводностью ("Seiconductor international. Lndustry News", v.21, N 3, March 1998).

Известен высокоэффективный метод разделения изотопов, а именно - их химический обмен при смешивании простых соединений, содержащих интересующий полиизотопный элемент ($\text{H} \rightleftharpoons \text{D}$: легкая и тяжелая вода в газообразном и жидком состояниях; $^{12}\text{C} \rightleftharpoons ^{13}\text{C}$: цианистые соединения водорода и натрия в газообразном и жидком состояниях; другие пары простых соединений). В приведенных примерах конечный жидкий продукт ($\text{H}_x\text{D}_{2-x}\text{O}$; $\text{Na}^{12}\text{C}_x^{13}\text{C}_{1-x}\text{N}$) обогащен тяжелым изотопом (D или ^{13}C), а газообразный - легким изотопом (H или ^{12}C). Этот метод в ряде случаев применяют в промышленных масштабах. В лабораторных масштабах для получения малых количеств легких изотопов, а в "отвале" - тяжелых используют также родственный метод - дистилляции жидкофазных носителей изотопов (Стефенсон Д. Введение в ядерную технику. М., ГИТТЛ, 1956, с. 437-438; Боресков Г. К., Катальников С. Г. Технология процессов химического обмена. Конспект лекций. М., МХТИ, 1974).

Основными недостатками названных методов, в т.ч. самого эффективного - метода химического обмена, являются следующие.

1. Ограничение легкими изотопами, для которых относительная величина разности атомных весов изотопов наиболее значительна.

Так, для легкого и тяжелого водорода в воде коэффициент разделения близок к 4; для обмена $^{12}\text{C} \rightleftharpoons ^{13}\text{C}$ в реакциях названных выше цианистых соединений этот коэффициент равен уже 1,013. Коэффициент разделения существенно зависит также от температуры и давления, при которых проводится реакция обмена. В основном по причине N 1 метод химического обмена для разделения изотопов кремния в настоящее время не применяют.

2. Ограничения из-за высоких затрат сырья.

Это ограничение сводится на нет при организации замкнутого химического цикла в крупномасштабном производстве. При этом вышеперечисленные методы не позволяют производить разделение кремния на фракции. Таким образом, в известном уровне техники аналоги заявленного изобретения не обнаружены.

Существо предлагаемого изобретения состоит в использовании в качестве носителей интересующих изотопов, ^{30}Si (3,12% в естественной смеси) и ^{28}Si (92,18%), в первом случае - двухатомных по кремнию молекул жидкого дисилана Si_2H_6 , а во втором случае - молекул газообразного моносилана SiH_4 (см. фиг. 1). Как показывает таблица, в "тяжелом дисилане" содержатся изотопические молекулы весом от 66 до 64 а.е.м. и имеет место высокая относительная концентрация изотопа ^{30}Si , равная $\approx 27,4\%$. В то же время в "легком дисилане" содержатся изотопические молекулы весом 63 и 62 а.е.м., в составе которых изотоп ^{30}Si отсутствует вообще. Таким образом, при смешивании жидкого дисилана Si_2H_6 и газообразного моносилана SiH_4 химический обмен, состоящий в замещении легких изотопов кремния (^{28}Si , ^{29}Si) в молекулах жидкого дисилана тяжелым изотопом ^{30}Si , переходящим из газообразного моносилана, является энергетически выгодным, что подтверждается расчетом изотопических сдвигов колебательных уровней в молекулах силана и дисилана.

В то же время приемлемая скорость процесса разделения изотопов может быть обеспечена лишь в том случае, когда требуемые обмены изотопами будут осуществляться в одновременно идущих двух реакциях с радикалами: 1) преимущественное соединение в молекулу дисилана двух радикалов $\cdot\text{SiH}_3$, содержащих тяжелые изотопы кремния; 2) преимущественное соединение в молекулу моносилана ионов водорода и таких же радикалов $\cdot\text{SiH}_3$, но содержащих легкие изотопы кремния. Тяжелые продукты первой реакции, т.е. молекулы "тяжелого дисилана", оседают на центрах конденсации жидкой фазы, в то время как обогащенные легкими изотопами кремния газообразные моносилан и дисилан уносятся в более нагретую часть реактора. По сути дела, используется известная технология получения дисилана из моносилана, который диссоциирует в тихом электрическом разряде (Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов. Л., 1969, с. 585). Наиболее существенное отличие состоит в том, что смесь силанов, образующуюся в разрядной камере, подвергают фракционированной конденсации не после сбора этой смеси, а в процессе ее образования и перемещения в направлении градиента температуры. Фазовая Р-Т-диаграмма дисилана, приведенная на фиг. 2, позволяет производить тонкую регулировку процесса обмена изотопами и оптимизировать его.

Из холодильников отбирают жидкофазный дисилан, обогащенный изотопом ^{30}Si , а газообразную смесь "легкого дисилана" и моносилана пускают в разрядную камеру, в новый цикл. Восполнение моносилана на входе разрядной камеры не представляет проблемы, если в качестве основного метода промышленного получения поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты используют метод пиролиза моносилана, т.к. в этом случае превышение веса основного реагента над весом конечного продукта составляет $\approx 14\%$

(Фторидная технология моносилана и поликремния. Радиевый институт им В.Г. Хлопина, СПб, 1998).

Пример.

Создана цельнопаянная установка, позволяющая получать за 1 сутки ≈ 4 г жидкого дисилана, обогащенного изотопом ^{30}Si до 12%. Первичный ввод моносилана в разрядную камеру и эмпирический подбор режима потребовал несколько суток. Сбор газообразного "отвала", а также жидкого конденсата, накапливающегося в охлаждаемых при разных температурах ловушках, производили ежедневно - для определения скорости накопления интересующих изотопов и оптимизации процесса. Пользовались жидким азотом и охлаждающими смесями - твердой двуокисью углерода с толуолом или с петролейным эфиром.

Оценки показывают, что для увеличения обогащения жидкого дисилана изотопом ^{30}Si до 27,4% ("тяжелый дисилан") и для перехода к промышленному производству нейтронно-легированного изотопического кремния (≈ 60 кг в сутки) коэффициент масштабирования процесса должен быть порядка 10^5 , т.е. требуется создание по меньшей мере двух опытных полупромышленных установок с последовательным увеличением производительности.

Анализ патентной литературы показал, что предложенный способ обладает элементами новизны и соответствует критерию "изобретательский уровень".

Формула изобретения:

Способ разделения в крупных масштабах кремния на фракции, обогащенные тяжелым ^{30}Si и легким ^{28}Si изотопами, заключающийся в химическом обмене между простыми кремнийсодержащими соединениями - газофазным веществом SiH_4 и жидкофазным веществом Si_2H_6 , обогащающимися в процессе обмена соответственно легким ^{28}Si и тяжелым ^{30}Si изотопами, причем носителем исходного полиизотопного кремния выбран основной реагент в промышленном методе получения кремния полупроводниковой чистоты - газофазный моносилан, являющийся после выхода из реактора также преимущественно носителем легкого изотопа ^{28}Si , а преимущественным носителем тяжелого изотопа ^{30}Si выбран жидкофазный дисилан, образующийся из моносилана после прохождения области тихого электрического разряда и охлаждаемых ловушек, при этом оптимизацию процессов получения дисилана из моносилана в электрическом разряде и химического обмена изотопами в ионизированной смеси осуществляют регулированием давления и температуры реагентов в соответствии с Р - Т диаграммой фазового состояния дисилана, а процесс производства изотопических фракций "тяжелого дисилана" и "легкого моносилана", при котором отбор обогащенных фракций и восполнение расходуемого реагента производят без остановки производства, является замкнутым.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

-4-

RU 2170609 C1

RU 2170609 C1

Изотопические молекулярные группы дихлорана Si_2H_6 и их концентрации в естественном дихлоране (С гр),
 распределение относительной концентрации изотопа ^{30}Si по группам (^{30}C гр),
 концентрация изотопа ^{30}Si относительно Si -мест в «тяжелом дихлоране» (^{30}C гр.3-5)

Группа	Молекулы	Молекулярный вес, а.е.м.	Концентрация Сгр, %%	Доля ^{30}Si в группе	Относительная концен- трация ^{30}C гр, %%	Концентрация ^{30}C гр.3-5, %%
1.	$^{28}\text{Si}_2\text{H}_6$	62	85,0	0	0	0
2.	$^{28}\text{Si}^{29}\text{SiH}_6$	63	8,7	0	0	0
3.	$^{28}\text{Si}^{30}\text{SiH}_6$ $^{29}\text{Si}_2\text{H}_6$	64	5,9	1/4	1,475	23,4
4.	$^{29}\text{Si}^{30}\text{SiH}_6$	65	0,3	1/2	0,15	2,4
5.	$^{30}\text{Si}_2\text{H}_6$	66	0,1	1	0,1	1,6
						27,4

Всего в «тяжелом дихлоране» 27,4% Si -мест
 занято изотопом ^{30}Si .

1С 6090712 ПЯ

Изотопические молекулярные группы дисилана Si_2H_6 и их концентрация в естественном дисилане (С гр),
распределение относительной концентрации изотопа ^{30}Si по группам (^{30}C гр),
концентрация изотопа ^{30}Si относительно Si -мест в «тяжелом дисилане» (^{30}C гр.3-5)

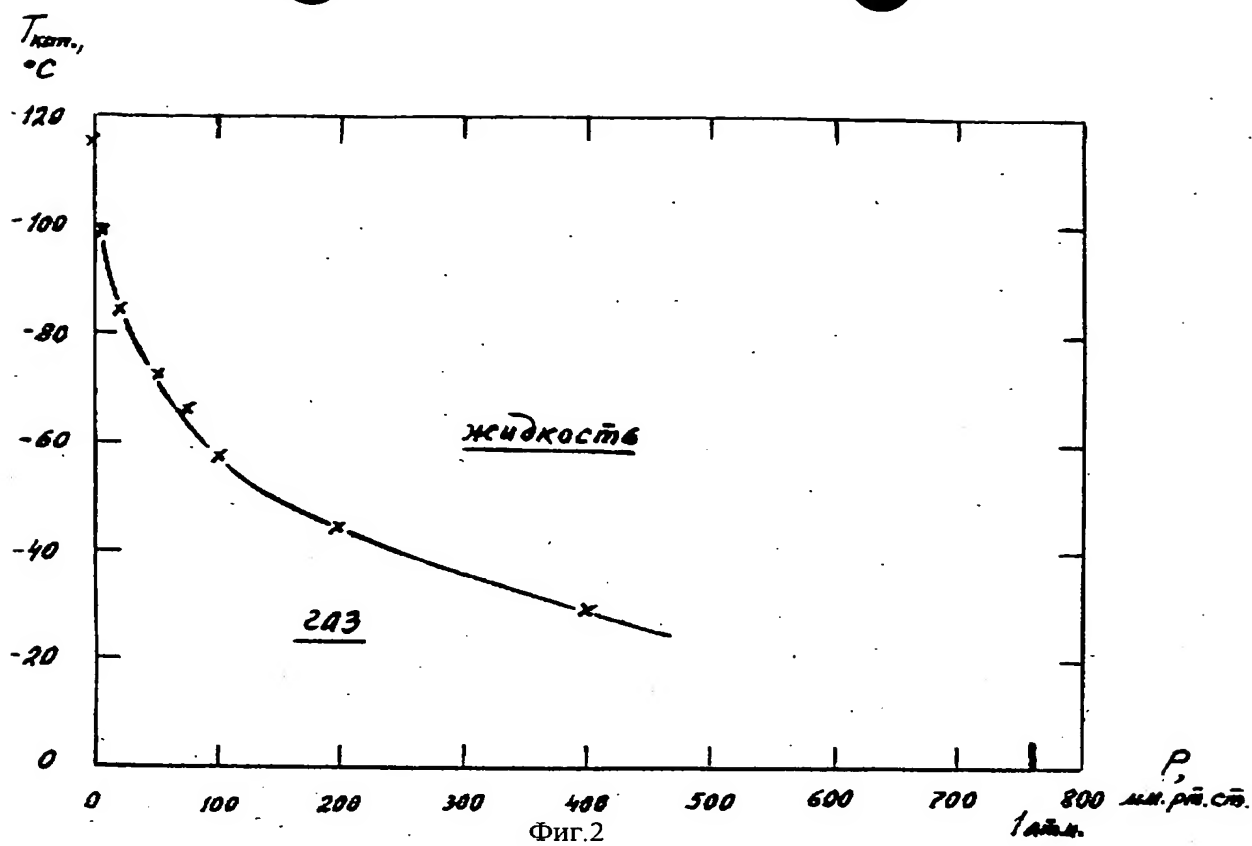
Группа	Молекулы	Молекулярный вес, а.е.м.	Концентрация Стр, %%	Доля ^{30}Si в группе	Относительная концен- трация ^{30}C гр, %%	Концентрация ^{30}C гр.3-5, %%
1.	$^{28}\text{Si}_2\text{H}_6$	62	85,0	0	0	0
2.	$^{28}\text{Si}^{29}\text{SiH}_6$	63	8,7	0	0	0
3.	$^{28}\text{Si}^{30}\text{SiH}_6$ $^{29}\text{Si}_2\text{H}_6$	64	5,9	1/4	1,475	23,4
4.	$^{29}\text{Si}^{30}\text{SiH}_6$	65	0,3	1/2	0,15	2,4
5.	$^{30}\text{Si}_2\text{H}_6$	66	0,1	1	0,1	1,6

27,4

Всего в «тяжелом дисилане» 27,4% Si -мест
занято изотопом ^{30}Si .

RU ~ 170609 C1

RU 2170609 C1



RU 2170609 C1

© WPI / DERWENT

- AN - 2001-474713 [51]
- TI - Method of separating silicon into fractions enriched with heavy and light isotopes
- AB - RU2170609 NOVELTY - Method is based on chemical exchange between simple silicon-containing compounds: gas-phase substance SiH_4 and liquid-phase substance Si_2H_6 . Known mono- into di-silane conversion technology is used involving passage of monosilane through electric discharge region and cooled traps. Because of isotope exchange, monosilane is enriched with light isotope ^{28}Si and disilane with heavy isotope ^{30}Si . Process is optimized by controlling pressure and temperature of reagents according to P-T phase state diagram of disilane. Withdrawal of enriched fractions and replacement of consumed reagent are performed not stopping production. Isotope separation process is conducted in closed mode.
- USE - Isotope separation technology.
 - ADVANTAGE - Reduced process expenses. 2 tbl, 1 tbl
 - (Dwg.0/0)
- IW - METHOD SEPARATE SILICON FRACTION ENRICH HEAVY LIGHT ISOTOPE
- PN - RU2170609 C1 20010720 DW200151 B01D59/30 000pp
- IC - B01D59/30
- MC - E11-Q01 E31-P06B J01-J
- DC - E36 J01
- PA - (ELLI-R) ELLINA-NT STOCK CO
- IN - LYASHCHENKO B G; PETROV G N; PROKHOROV A M; ZUEVA G YA
- AP - RU20000103672 20000217
- PR - RU20000103672 20000217

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

RU2170609 C1 20010720 DW2001-51 B01D-059/30 *

AP: 2000RU-0103672 20000217

Priority Details :

2000RU-0103672 20000217

IPC s :

B01D-059/30

Abstract :

RU2170609 C

NOVELTY - Method is based on chemical exchange between simple silicon-containing compounds: gas-phase substance SiH_4 and liquid-phase substance Si_2H_6 . Known mono- into di-silane conversion technology is used involving passage of monosilane through electric discharge region and cooled traps. Because of isotope exchange, monosilane is enriched with light isotope ^{28}Si and disilane with heavy isotope ^{30}Si . Process is optimized by controlling pressure and temperature of reagents according to P-T phase state diagram of disilane. Withdrawal of enriched fractions and replacement of consumed reagent are performed not stopping production. Isotope separation process is conducted in closed mode.

USE - Isotope separation technology.

ADVANTAGE - Reduced process expenses. 2 tbl, 1 tbl (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: E11-Q01 E31-P06B J01-J

Update Basic :

2001-51

Update Basic (Monthly) :

2001-09

Query/Command : silicon and isotope? and separation

Frequency Term

210175 SILICON

110586 SEPARATION

8452 ISOTOPE?

** SS 3: Results 9

Search statement 4

Query/Command : his

File : DWPI

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

RU2170609 C1 20010720 DW2001-51 B01D-059/30 *

AP: 2000RU-0103672 20000217

Priority Details :

2000RU-0103672 20000217

IPC s :

B01D-059/30

Abstract :

RU2170609 C

NOVELTY - Method is based on chemical exchange between simple silicon-containing compounds: gas-phase substance SiH_4 and liquid-phase substance Si_2H_6 . Known mono- into di-silane conversion technology is used involving passage of monosilane through electric discharge region and cooled traps. Because of isotope exchange, monosilane is enriched with light isotope ^{28}Si and disilane with heavy isotope ^{30}Si . Process is optimized by controlling pressure and temperature of reagents according to P-T phase state diagram of disilane. Withdrawal of enriched fractions and replacement of consumed reagent are performed not stopping production. Isotope separation process is conducted in closed mode.

USE - Isotope separation technology.

ADVANTAGE - Reduced process expenses. 2 tbl, 1 tbl (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: E11-Q01 E31-P06B J01-J

Update Basic :

2001-51

Update Basic (Monthly) :

2001-09

Query/Command : silicon and isotope? and separation

Frequency Term

210175 SILICON

110586 SEPARATION

8452 ISOTOPE?

** SS 3: Results 9

Search statement 4

Query/Command : his

File : DWPI